

# Mfr. of sodium percarbonate granules from sodium carbonate soln. - hydrogen peroxide and water, without phosphorus crystallisation inhibitors, by fluidised bed granulation with ternary atomising spray head

Patent Number : DE4329205

International patents classification : C01B-000/00 C01B-015/10 C01B-031/24 B01J-002/16 B05B-007/04

**\* Abstract :**

DE4329205 A A process for the mfr. of sodium percarbonate of formula  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in granular form by fluid bed granulation is claimed. An aq. hydrogen peroxide soln. and an aq. sodium carbonate soln. which contains seed particles smaller than the granulate particles to be produced, are sprayed using a single nozzle into a fluidised bed, whilst at the same time, water is evaporated off at a fluidised bed temp. of 40-95 deg. C. No phosphorus-contg. crystallisation inhibitor is added to the two solns. and for the spraying, and a ternary atomising spray head is used with external mixing of the solns.

USE - For the mfr. of granular sodium percarbonate.

ADVANTAGE - Since no metaphosphate is used in the process, the raw material costs are reduced and if the prod. is used in washing or cleaning prods., then the elimination of phosphorus-contg. ingredients brings environmental benefits. The formation of the sodium percarbonate takes place outside the nozzle and before the water is evaporated from the liquid droplets. The prod. particles are homogeneous and blocking of the nozzle does not occur. (Dwg.0/2)

EP-716640 B Process for the production of granulated sodium percarbonate of the formula  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  by fluidised bed spray granulation, wherein an aqueous hydrogen peroxide solution and an aqueous sodium carbonate solution are sprayed using a three-fluid atomising nozzle comprising a nozzle body and nozzle mouthpiece with external mixing of the solutions into a fluidised bed containing nuclei, the dimensions of which are smaller than those of the granulate particles to be produced, and water is simultaneously evaporated at a fluidized bed temperature in the range of 40 to 95 deg. C, characterised in that a three-fluid atomising nozzle is used, the nozzle mouthpiece of which has a central tube and two jacket tubes arranged coaxially around the central tube and the central tube of which, at the nozzle tip, extends beyond the end of the jacket tubes by at least one radius of the central tube and that one of the solutions is introduced into the central tube and one is introduced into the annular gap formed between the central tube and the inner jacket tube and a propellant gas is introduced into the outer annular gap formed between the jacket tubes. (Dwg.0/2)

DE4329205 C A process for the mfr. of sodium percarbonate of formula  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in granular form by fluid bed granulation is claimed. An aq. hydrogen peroxide soln. and an aq. sodium carbonate soln. which contains seed particles smaller than the granulate particles to be produced, are sprayed using a single nozzle into a fluidised bed, whilst at the same time, water is evaporated off at a fluidised bed temp. of 40-95deg.C. No phosphorus-contg. crystallisation inhibitor is added to the two solns. and for the spraying, and a ternary atomising spray head is used with external mixing of the solns.

USE - For the mfr. of granular sodium percarbonate.

ADVANTAGE - Since no metaphosphate is used in the process, the raw material costs are reduced and if the prod. is used in washing or cleaning prods., then the elimination of phosphorus-contg. ingredients brings environmental benefits. The formation of the sodium percarbonate takes place outside the nozzle and before the water is evaporated from the liquid droplets. The prod. particles are homogeneous and blocking of the nozzle does not occur. ((Dwg.0/2))

**US5560896** A A method for production of granular sodium percarbonate, comprising: conveying an aqueous hydrogen peroxide solution through a first channel in a spray nozzle; conveying an aqueous sodium carbonate solution through a second and separate channel in the spray nozzle; conveying a propellant through a third and separate channel in the spray nozzle; spraying the hydrogen peroxide solution and the sodium carbonate solution into a fluidized bed which contains nuclei whose dimensions are less than those of the granulate particles to be produced, wherein the nuclei includes a material selected from the group consisting of sodium percarbonate, sodium carbonate, sodium percarbonate hydrates, sodium carbonate hydrates, zeolites and mixtures thereof; mixing the hydrogen peroxide solution and the sodium carbonate solution outside of the spray nozzle; and evaporating water, wherein the fluidized bed is maintained at a temperature in the range of 40deg. to 95deg. C.; wherein the hydrogen peroxide solution, the sodium carbonate solution and the propellant are conveyed through a ternary atomizer nozzle which provides external mixing, as the spray nozzle; wherein the ternary atomizer nozzle includes a nozzle body and a nozzle mouthpiece, wherein the nozzle mouthpiece includes a central tube, an inner jacket tube, and an outer jacket tube arranged coaxially around the central tube; wherein one of the hydrogen peroxide solution or the sodium carbonate solution is conveyed through the central tube, the other solution or the propellant is conveyed through an inner annular slot formed between the central tube and the inner jacket tube, and the other solution or the propellant is conveyed through an outer annular slot formed between the inner and outer jacket tubes; and wherein no phosphorus-containing crystallization inhibitor is added to the hydrogen peroxide solution or the sodium carbonate solution. (Dwg.1/2)

US5560896 A A method for production of granular sodium percarbonate, comprising: conveying an aqueous hydrogen peroxide solution through a first channel in a spray nozzle; conveying an aqueous sodium carbonate solution through a second and separate channel in the spray nozzle; conveying a propellant through a third and separate channel in the spray nozzle; spraying the hydrogen peroxide solution and the sodium carbonate solution into a fluidized bed which contains nuclei whose dimensions are less than those of the granulate particles to be produced, wherein the nuclei includes a material selected from the group consisting of sodium percarbonate, sodium carbonate, sodium percarbonate hydrates, sodium carbonate hydrates, zeolites and mixtures thereof; mixing the hydrogen peroxide solution and the sodium carbonate solution outside of the spray nozzle; and evaporating water, wherein the fluidized bed is maintained at a temperature in the range of 40deg. to 95deg. C.; wherein the hydrogen peroxide solution, the sodium carbonate solution and the propellant are conveyed through a ternary atomizer nozzle which provides external mixing, as the spray nozzle; wherein the ternary atomizer nozzle includes a nozzle body and a nozzle mouthpiece, wherein the nozzle mouthpiece includes a central tube, an inner jacket tube, and an outer jacket tube arranged coaxially around the central tube; wherein one of the hydrogen peroxide solution or the sodium carbonate solution is conveyed through the central tube, the other solution or the propellant is conveyed through an inner annular slot formed between the central tube and the inner jacket tube, and the other solution or the propellant is conveyed through an outer annular slot formed between the inner and outer jacket tubes; and wherein no phosphorus-containing crystallization inhibitor is added to the hydrogen peroxide solution or the sodium carbonate solution. ((Dwg.1/2))

**\* Publication data :**

Patent Family : DE4329205 AI 19950302 DW1995-14 C01B-015/10 8p \* AP: 1993DE-4329205 19930831

**WO9506615** AI 19950309 DW1995-15 C01B-

015/10 Ger 29p AP: 1994WO-EP01270 19940423 DSNW: AU BG

**\* Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (DEGS ) DEGUSSA AG

Inventor(s) : BERTSCH-FRANK B; BEWERSDORF M; KLASSEN C; LIESER T; LOOK-HERBER P; MULLER K; MUELLER K; KLASSEN CJ; LOOKHERBER P

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

015/10 Ger 29p AP: 1994WO-EP01270 19940423 DSNW: AU BG  
BR BY CA CN CZ FI HU JP KR NO PL RO RU SI SK UA DSRW:  
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE  
AU9466478 A 19950322 DW1995-27 C01B-015/10 FD: Based  
on WO9506615 AP: 1994AU-0066478 19940423  
ZA9406621 A 19950628 DW1995-32 C01B-000/00 25p AP:  
1994ZA-0006621 19940830  
TW-269674 A 19960201 DW1996-17 C01B-015/10 AP:  
1994TW-0106129 19940705  
DE4329205 C2 19960523 DW1996-25 C01B-015/10 10p AP:  
1993DE-4329205 19930831  
EP-716640 A1 19960619 DW1996-29 C01B-015/10 Ger FD:  
Based on WO9506615 AP: 1994EP-0915105 19940423; 1994WO-  
EP01270 19940423 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI  
NL PT SE  
BR9407374 A 19960716 DW1996-34 C01B-015/10 FD: Based  
on WO9506615 AP: 1994BR-0007374 19940423; 1994WO-  
EP01270 19940423  
SK9600267 A3 19960703 DW1996-34 C01B-015/10 AP:  
1994WO-EP01270 19940423; 1996SK-0000267 19940423  
CZ9600498 A3 19960717 DW1996-37 C01B-015/10 AP:  
1996CZ-0000498 19940423  
FI9600938 A 19960425 DW1996-37 C01B-000/00 AP:  
1994WO-EP01270 19940423; 1996FI-0000938 19960228  
US5560896 A 19961001 DW1996-45 C01B-031/24 8p AP:  
1993US-0162395 19931206; 1995US-0457435 19950601  
JP09501140 W 19970204 DW1997-15 C01B-015/10 22p FD:  
Based on WO9506615 AP: 1994WO-EP01270 19940423; 1995JP-  
0507888 19940423  
EP-716640 B1 19970528 DW1997-26 C01B-015/10 Ger 11p FD:  
Based on WO9506615 AP: 1994EP-0915105 19940423; 1994WO-  
EP01270 19940423 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI  
NL PT SE  
DE59402931 G 19970703 DW1997-32 C01B-015/10 FD: Based  
on EP-716640; Based on WO9506615 AP: 1994DE-5002931  
19940423; 1994EP-0915105 19940423; 1994WO-EP01270  
19940423  
ES2103589 T3 19970916 DW1997-44 C01B-015/10 FD: Based  
on EP-716640 AP: 1994EP-0915105 19940423  
CN1132499 A 19961002 DW1998-02 C01B-015/10 AP:  
1994CN-0193580 19940423  
JP2801406 B2 19980921 DW1998-43 C01B-015/10 7p FD:  
Previous Publ. JP9501140; Based on WO9506615 AP: 1994WO-  
EP01270 19940423; 1995JP-0507888 19940423  
KR-190471 B1 19990601 DW2000-56 C01B-015/10 AP:  
1994WO-EP01270 19940423; 1996KR-0701100 19960229  
Priority n° : 1993DE-4329205 19930831  
Covered countries : 38  
Publications count : 19  
Cited patents : BE-727276; FR2359789 I.Jnl.Ref

• **Accession codes :**

Accession N° : 1995-099470 [14]  
Sec. Acc. n° CPI : C1995-045229  
Sec. Acc. n° non-CPI : N1995-078602

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: D11-B01D E31-E  
Derwent Classes : D25 E34 P42

• **Update codes :**

Basic update code : 1995-14  
Equiv. update code : 1995-15; 1995-27;  
1995-32; 1996-17; 1996-25; 1996-29; 1996-  
34; 1996-37; 1997-26; 1997-32; 1997-44;  
1998-02; 1998-43; 2000-56

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C01B 15/10, B01J 2/16	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/06615 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. März 1995 (09.03.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/01270 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. April 1994 (23.04.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 29 205.4          31. August 1993 (31.08.93)          DE (71) Anmelder: DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Weissfrauenstrasse 9, D-60311 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder: BEWERSDORF, Martin; Kasseler Strasse 22, D- 63571 Gelnhausen (DE). KLASSEN, Claas-Jürgen; Frank- furter Strasse 23, D-63517 Rodenbach (DE). LOOK- HERBER, Petra; Vosswaldestrasse 7, D-63457 Hanau (DE). BERTSCH-FRANK, Birgit; Scheffelstrasse 4c, D-79618 Rheinfelden (DE). LIESER, Thomas; Treuener Strasse 1, D-63457 Hanau (DE). MÜLLER, Klaus; In den Stümpfen 11, D-63594 Hasselroth (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, NO, PL, RO, RU, SI, SK, UA, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING GRANULATED SODIUM PERCARBONATE

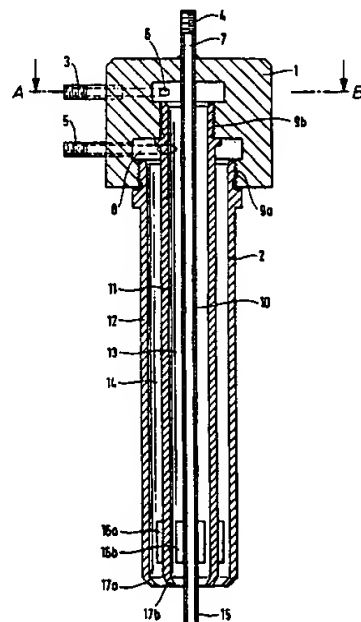
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GRANULATFÖRMIGEN NATRIUMPERCARBONAT

## (57) Abstract

Sodium percarbonate of the formula  $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$  can be produced by fluidised-bed spray granulation by spraying an aqueous solution of sodium carbonate and a hydrogen peroxide solution on sodium percarbonate seeds and evaporating water. The previously necessary use of phosphorus-containing crystallisation inhibitor to prevent blockages and incrustations in and on the nozzle can be avoided by the invention if the solutions are sprayed using a single three-substance pulverisation nozzle with the external mixing of the solutions.

## (57) Zusammenfassung

Natriumpercarbonat der Formel  $(2) \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$  läßt sich durch Wirbelschicht-Sprühgranulation herstellen, indem eine wäßrige Natriumcarbonatlösung und eine Wasserstoffperoxidlösung auf Natriumpercarbonatkeime aufgesprüht werden und Wasser verdampft wird. Die bisher erforderliche Verwendung eines phosphorhaltigen Kristallisationsinhibitors zwecks Vermeidung von Verstopfungen und Ankrustungen in und an der Düse läßt sich erfindungsgemäß vermeiden, wenn die Lösungen mittels einer einzigen Dreistoffzerstäuberdüse mit externer Mischung der Lösungen versprüht werden.



# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauritanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Montenegro	VN	Vietnam

## Verfahren zur Herstellung von granulatförmigem Natriumpercarbonat

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von granulatförmigem Natriumpercarbonat durch Wirbelschicht-Sprühgranulation.

Zur Herstellung von Natriumpercarbonat der Formel  $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$  sind unterschiedliche Verfahrensprinzipien bekannt: (i) Umsetzung von Wasserstoffperoxid mit Natriumcarbonat in wäßriger Phase, Kristallisation des Natriumpercarbonats und Abtrennung desselben von der Mutterlauge; (ii) Umsetzung fester Soda mit wäßrigem Wasserstoffperoxid; (iii) Wirbelschicht-Sprühgranulation, wobei eine Wasserstoffperoxid- und eine Sodalösung in einer Wirbelschichtapparatur auf Natriumpercarbonatkeime gesprüht werden und gleichzeitig Wasser verdampft wird. Das Verfahrensprinzip gemäß (i) wird zwar im technischen Umfang genutzt, es sind jedoch Hilfsstoffe, wie Natriumchlorid zur Aussalzung und Metaphosphate zur Steuerung der Kristallisation erforderlich, und zusätzlich bedarf es einer Reinigung und/oder Teilausschleusung der Mutterlauge, um zu einer guten Produktqualität zu gelangen. Die Qualität

von nach dem Verfahrensprinzip (ii) hergestelltem Natriumpercarbonat reicht wegen auftretender Inhomogenitäten und unbefriedigender Lagerstabilität meist nicht an jene von gemäß (i) oder (iii) hergestelltem Natriumpercarbonat heran.

Verfahren gemäß dem Prinzip (iii) gewinnen zunehmend an Interesse, weil sie zu keinem Abwasseranfall und bei sehr hoher Ausbeute auch zu einem abriebfesten Natriumpercarbonat führen. Die DE-Patentschrift 20 60 971 lehrt ein solches Verfahren: Hiernach werden eine Wirbelschicht, welche Natriumpercarbonatkeime enthält, deren Dimensionen kleiner als diejenigen der herzustellenden Granulatteilchen sind, kontinuierlich mit einer Natriumpercarbonatlösung oder Natriumpercarbonatsuspension oder getrennt und gleichzeitig mit einer wäßrigen Wasserstoffperoxid- und einer wäßrigen Natriumcarbonatlösung beschickt und kontinuierlich Wasser aus dem wäßrigen Natriumpercarbonat enthaltenden Milieu verdampft und Granulatteilchen von bestimmter Größe aus der Wirbelschicht abgezogen. Bei der Verwendung einer Natriumpercarbonat- oder einer  $H_2O_2$ - und einer  $Na_2CO_3$ -Lösung werden gleichzeitig Keime in die Wirbelschicht eingespeist.

Das vorstehend gewürdigte Verfahren weist eine Reihe von Nachteilen auf: Bei einer Ausführungsform muß zunächst eine Natriumpercarbonatlösung oder -suspension erzeugt werden, was einen zusätzlichen Verfahrensschritt bedingt. Das Beschicken einer



Wirbelschicht mit einer Natriumpercarbonat-Suspension oder an Natriumpercarbonat übersättigten Lösung ist zudem störanfällig, weil es rasch zu Verstopfungen der verwendeten Einspritzdüse kommt. Im Falle der Verwendung einer verdünnten Natriumpercarbonatlösung muß andererseits viel Wasser verdampft werden, wodurch die Kosten steigen.

Auf Probleme einer weiteren in der DE 20 60 971 C3 gelehrtten Ausführungsform wird in der DE-Patentschrift 27 33 935 aufmerksam gemacht: Beim Einsatz einer wäßrigen Wasserstoffperoxid- und einer wäßrigen Natriumcarbonatlösung unter Verwendung von zwei getrennten Sprühdüsen, etwa üblichen Zweistoffdüsen zum Versprühen einer Lösung unter Mitverwendung von Luft als Treibgas, ist es schwierig, in der Wirbelschicht eine ausreichend innige Mischung der beiden Lösungen zu erreichen, was aber zum Erhalt homogener Natriumpercarbonatpartikel erforderlich ist. Werden jedoch die beiden Lösungen gemeinsam durch ein und dieselbe Einspritzdüse in die Wirbelschicht eingebracht, erfolgt nach meist kurzer Betriebszeit in der Einspritzdüse eine Kristallisation, was zu Verstopfungen führt und Betriebsunterbrechungen zur Folge hat.

Zur Behebung der zuvor genannten Probleme wird in der DE 27 33 935 C2 vorgeschlagen, für beide Lösungen eine gemeinsame Einspritzdüse zu verwenden und zur Vermeidung einer Verstopfung der Einspritzdüse mindestens in einer der beiden Lösungen ein

Metaphosphat zu lösen. Das Vermischen der beiden Lösungen erfolgt im Inneren oder am Einlaß der Einspritzdüse. Die Einsatzmenge an Metaphosphat liegt zweckmäßigerweise zwischen 0,1 und 20 g pro kg Natriumpercarbonat.

Die Mitverwendung eines Metaphosphats im Verfahren der DE 27 33 935 C2 erhöht einerseits die Rohstoffkosten, und andererseits wird mit dem Phosphat eine Komponente in das Natriumpercarbonat und damit in die dieses enthaltende Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel eingebracht, an deren Eliminierung die Fachwelt aus ökologischen Gründen zunehmend stärker interessiert ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit, ein Verfahren zur Herstellung von granulatförmigem Natriumpercarbonat der Formel  $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$  durch Wirbelschicht-Sprühgranulation, wobei eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung und eine wäßrige Natriumcarbonatlösung mit Hilfe einer einzigen Sprühdüse in eine Wirbelschicht, die Keime enthält, deren Abmessungen geringer sind als die der herzustellenden Granulatteilchen, gesprüht werden und gleichzeitig Wasser bei einer Wirbelschichttemperatur im Bereich von 40 bis 95 °C verdampft wird, aufzuzeigen, das die Nachteile des aus der DE 27 33 935 C2 bekannten Verfahrens nicht aufweist.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man zum Versprühen der beiden Lösungen, welchen kein phosphorhaltiger Kristallisationsinhibitor zugesetzt wird, eine Dreistoffzerstäuberdüse mit externer Mischung der Lösungen verwendet.

Zweckmäßigerweise wird eine einen Düsenkörper und ein Düsenmundstück umfassende Dreistoffzerstäuberdüse verwendet, deren Düsenmundstück ein Zentralrohr und zwei darum koaxial angeordnete Mantelrohre aufweist, wobei dem Zentralrohr und dem zwischen diesem und dem inneren Mantelrohr gebildeten Ringspalt jeweils eine der Lösungen und dem zwischen den Mantelrohren gebildeten äußeren Ringspalt ein Treibgas zugeführt wird. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Dreistoffzerstäuberdüse der vorgenannten Art verwendet, deren Zentralrohr an der Düsenspitze um mindestens einen Zentralrohrradius über die Enden der Mantelrohre hinausreicht.

Durch Verwendung einer Dreistoffzerstäuberdüse mit externer Mischung werden die beiden jeweils einen Reaktionspartner enthaltenden Lösungen mittels einer einzigen Düse in die Wirbelschicht gesprüht, wobei die Mischung der beiden Lösungen und daran anschließend die Bildung von Natriumpercarbonat außerhalb der Düse erfolgen, bevor das Wasser der Flüssigkeitströpfchen verdampft. Auf diese Weise gelangt man zu homogen aufgebauten Natriumpercarbonatpartikeln, ohne daß es zu Verstopfungen in der Düse kommt. Durch Verwendung einer Düse mit einem anspruchsgemäßen Düsenmundstück und insbesondere einem solchen mit einer Zentralrohrverlängerung lassen sich Ankrustungen an der Düsenspitze und damit gegebenenfalls Betriebsstörungen auch bei langer Betriebsdauer vermeiden. Gleichzeitig erübrigt sich der Einsatz eines Metaphosphats oder eines anderen phosphorhaltigen Kristallisationsinhibitors, so daß das hergestellte granulatförmige Natriumpercarbonat im

wesentlichen frei von Phosphorverbindungen ist. Ein sehr geringer Phosphatgehalt im Natriumpercarbonat wird dann nicht ausgeschlossen, wenn handelsüblich mit Phosphaten stabilisiertes Wasserstoffperoxid zum Einsatz kommt.

Das Grundprinzip der zu verwendenden Dreistoffzerstäuberdüse ist demjenigen ähnlich, wie es von handelsüblichen Zweistoffdüsen bekannt ist, sie enthält aber zusätzlich Vorrichtungen zum Einbringen und zur Führung der zweiten Flüssigkeit in der Düse. Die Düse umfaßt also einen Düsenkörper mit voneinander getrennten Kanälen und Anschlüssen für die Medien sowie ein Düsenmundstück mit den anspruchsgemäßen Merkmalen.

Anhand der Figuren 1 und 2 wird der Aufbau einer zweckmäßigen Dreistoffzerstäuberdüse dargelegt; gleichzeitig wird auf die besonders bevorzugte Ausgestaltung des Düsenmundstücks hingewiesen: Figur 1 zeigt eine besonders bevorzugte Dreistoffzerstäuberdüse im Längsschnitt; Figur 2 zeigt einen Querschnitt durch die in Figur 1. angegebene Ebene A-B:

Ein Düsenkörper (1) ist derart mit einem Düsenmundstück (2) verbunden, daß die zu fördernden flüssigen Medien erst außerhalb der Düse miteinander in Kontakt kommen. Die Verbindung zwischen (1) und (2) kann in Form eines Steck-, Bajonett- oder Schraubverschlusses oder Muffen oder dergleichen ausgebildet sein. In der bevorzugten Ausbildungsform gemäß Figur 1 sind die Mantelrohre (11) und (12) des Düsenmundstücks mittels Schraubgewinden (9a und b) mit

dem Düsenkörper verbunden. Der Düsenkörper enthält die Anschlüsse (3) und (4) für die beiden Flüssigkeiten und (5) für das Treibgas sowie die voneinander getrennten Kanäle (6) und (7) für die beiden Flüssigkeiten und (8) für das Treibgas.

Das Düsenmundstück (1) umfaßt ein Zentralrohr (10) und zwei darum koaxial angeordnete Mantelrohre (11) und (12). Das Zentralrohr (10) steht mit dem Kanal (7) in Verbindung; in Figur 1 sind der Kanal (7) und das Zentralrohr (10) als durchgehendes Rohr ausgebildet. Der zwischen dem Zentralrohr (10) und inneren Mantelrohr (11) gebildete Ringspalt (13) steht mit dem Kanal (6) und der zwischen dem inneren (11) und dem äußeren (12) Mantelrohr gebildete Ringspalt (14) mit dem Kanal (8) in Verbindung. Wesentliches Merkmal einer besonders bevorzugten Ausführung ist die Zentralrohrverlängerung (15), welche an der Düsenspitze über die Enden der Mantelrohre hinausreicht. Eines oder beide Mantelrohre sowie das Zentralrohr können sich zur Düsenspitze hin verjüngen - (17a) und (17b) in Figur 1 -, um die Austrittsgeschwindigkeit der Medien zu erhöhen und ein Aufreißen des aus den Ringspalten austretenden Flüssigkeitsstroms und Treibgasstroms zu begünstigen. Zusätzlich können im Zentralrohr (10) bzw. dessen Verlängerung (15) und/oder in einem oder beiden Ringspalten Drallkörper (16a und b) enthalten sein. Das Treibmittel für die Düse kann Luft oder ein anderes inertes Gas, wie etwa Stickstoff oder auch überhitzter Wasserdampf, sein.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Düse reicht das Zentralrohr des Düsenmundstücks um mindestens einen Zentralrohrradius, vorzugsweise um 2 bis 10, insbesondere 3 bis 6 Zentralrohrradien über die Enden der Mantelrohre hinaus. Die Mantelrohre enden vorzugsweise auf gleicher Höhe. Die Mantelrohre können aber auch auf unterschiedlicher Höhe enden, jedoch muß die anspruchsgemäße Zentralrohrverlängerung gegenüber beiden Mantelrohren gewährleistet sein. Sofern das äußere Mantelrohr über das innere Mantelrohr reicht, werden die Flüssigkeit im Ringspalt und das Treibgas innerhalb der Düse vorgemischt, die Flüssigkeiten selbst kommen aber erst außerhalb der Düse miteinander in Kontakt. Die optimale Größe der Zentralrohrverlängerung richtet sich nach dem Zentralrohrradius und dem Strömungsquerschnitt am Austritt des inneren Ringspalts. Mit zunehmendem Zentralrohrradius ist es im allgemeinen günstig, die Zentralrohrverlängerung zu verkürzen - bei einem Zentralrohrradius von beispielsweise mindestens 2 mm wird die Zentralrohrverlängerung meist zwischen 3 und 5 Zentralrohrradien betragen.

Im Prinzip können die wäßrige  $H_2O_2$ - oder die  $Na_2CO_3$ -Lösung durch das Zentralrohr der Düse und die entsprechend andere Lösung durch den benachbarten Ringspalt gefördert werden. Vorzugsweise wird aber die Lösung mit dem geringeren Volumen - bei bevorzugten Konzentrationen der Lösungen wird dies die Wasserstoffperoxidlösung sein - durch das Zentralrohr geführt.

Die wäßrige Wasserstoffperoxidlösung und die wäßrige Natriumcarbonatlösung werden in einem solchen Mengenverhältnis in die in einer Vorrichtung zur Wirbelschicht-Sprühgranulation aufrechterhaltene Wirbelschicht eingebracht, daß das Molverhältnis von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Bereich zwischen 1 zu 1,4 und 1 zu 1,7 liegt; ein Molverhältnis zwischen 1 zu 1,5 und 1 zu 1,65 wird bevorzugt.

Die Konzentration der Lösungen kann in weiten Grenzen liegen; zweckmäßigerweise werden möglichst hohe Konzentrationen gewählt, um die zu verdampfende Wassermenge niedrig zu halten. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - und die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung eine sehr hohe Konzentration aufweisen, so daß die im Mischbereich vor der Düsenspitze zunächst in Tröpfchenform vorliegende Lösung an Natriumpercarbonat übersättigt ist. Üblicherweise enthält die wäßrige Wasserstoffperoxidlösung 30 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-%,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Die  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Konzentration der Natriumcarbonatlösung liegt zweckmäßigerweise über 10 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , vorzugsweise zwischen 20 Gew.-%, und der Sättigungskonzentration bei der jeweiligen Temperatur; besonders bevorzugt liegt die  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Konzentration um 30 Gew.-%. Eine oder beide Lösungen, vorzugsweise aber die Sodalösung, können anstelle bei üblicher Lagertemperatur in auf 30 bis 70 °C vorerwärmter Form eingesetzt werden.

Bezüglich der Durchführung der Wirbelschicht-Sprühgranulation wird auf die zum Stand der Technik angeführten Dokumente verwiesen. In der Wirbelschicht muß bei kontinuierlichem Betrieb stets eine ausreichende Zahl an Keimen zugegen sein. Zur

Steuerung der Kornverteilung werden der Wirbelschicht zwischen 0 und 30 kg, vorzugsweise zwischen 1 und 10 kg Keime pro 100 kg aus der Wirbelschicht abgezogenem granulatförmigen Natriumpercarbonat zugeführt. Die Gewichtsmenge an Keimen richtet sich nach dem gewünschten Kornspektrum und insbesondere der Größe der Keime. Eine Optimierung der Betriebsbedingungen bezüglich der Keimeinbringung bei gewünschter Wirbelschichttemperatur ist erforderlich, um zu einem stationären Betriebszustand zu gelangen. Im Falle der Rückführung einer zu großen Menge an sehr feinteiligem Material als Keime kann es zu einem zu geringem Partikelwachstum, im Falle einer zu hohen Feuchte in der Wirbelschicht zu einer unerwünschten Aggregatbildung kommen. Bezüglich der allgemeinen Technik der Wirbelschicht-Sprühgranulation, der wechselseitigen Beeinflussung der Betriebsparameter und Steuerung der Partikelgröße und -verteilung sowie geeigneter Vorrichtungen zur kontinuierlichen Wirbelschicht-Sprühgranulation wird auf den Artikel von H. Uhlemann in Chem.-Ing. Technik 62 (1990), Nr. 10, S. 822-834 verwiesen.

Die Temperatur der Wirbelschicht wird zwischen 40 und 95 °C, vorzugsweise zwischen 40 und 80 °C und insbesondere zwischen 50 und 70 °C gehalten.

Die Temperatur der Zuluft zur Trocknung und Aufrechterhaltung der Wirbelschicht wird auf einen Wert oberhalb 120 °C, vorzugsweise zwischen 200 und 400 °C und insbesondere zwischen 300 und 400 °C eingestellt. Der Fachmann wird die Temperatur und den Massenstrom der Zuluft so einstellen, daß eine gut



fluidisierte Wirbelschicht resultiert, die geforderte Leistung erbracht werden kann und keine zu große Menge Produkt aus einer nachgeschalteten Staubabscheidung zurückgeführt werden muß. Üblicherweise liegt die Geschwindigkeit der Trocknungsluft im Leerrohr zwischen 1 und 4 m/s. Im allgemeinen wird die Wirbelschichtapparatur so betrieben, daß im Bereich der Wirbelschicht etwa Normaldruck (etwa 1 bar) herrscht; es ist aber auch möglich, bei Unter- oder Überdruck zu arbeiten. In der Wirbelschicht-Sprühgranulationsanlage können eine oder mehrere Dreistoffzerstäuberdüsen angeordnet sein, wobei die Sprührichtung dem Trocknungsluftstrom im wesentlichen gleich- oder entgegengerichtet sein kann oder eine Zwischenposition einnimmt.

Es hat sich im kontinuierlichen Betrieb als zweckmäßig erwiesen, das Natriumpercarbonat mit einem Restfeuchtegehalt bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 3 und 9 Gew.-% und insbesondere zwischen 5 und 8 Gew.-% aus der Wirbelschicht auszutragen und, soweit erwünscht, in einer nachgeschalteten Vorrichtung auf einen Restfeuchtegehalt handelsüblicher Ware (unter 1 Gew.-%) zu trocknen, oder einer Nachbehandlung zuzuführen. Als Nachbehandlung kommen insbesondere Verfahren zum Aufbringen einer Umhüllung auf die Partikel zwecks Erhöhung der Lagerstabilität infrage. Eine solche Nachbehandlung beruht vorzugsweise darauf, daß eine oder mehrere Hüllkomponenten, wie z. B. Borverbindungen, Soda, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat

und Wasserglas, enthaltende Lösungen in einer Wirbelschicht auf das zuvor hergestellte granulatförmige Natriumpercarbonat unter gleichzeitigem Verdampfen von Wasser und Ausbildung einer festhaftenden Hüllschicht aufgebracht wird.

Bei Bedarf können der zu versprühenden  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und/oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung auch Additive - ausgenommen phosphorhaltige Kristallisationsinhibitoren - zugesetzt werden, um die Produkteigenschaften zu beeinflussen und insbesondere die Aktivsauerstoffstabilität des eingesetzten Wasserstoffperoxids und des herzustellenden Natriumpercarbonats zu erhöhen. Als stabilitätserhöhende Additive kommen vorzugsweise Magnesiumsalze - üblicherweise der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung in Form des Sulfats zugesetzt - und Wasserglas - meist der Sodalösung zugesetzt - infrage; weitere Additive können beispielsweise Stannate, Komplexbildner und Dipicolinsäure sein. Phosphorfreie Kristallisationsverzögerer können zwar anwesend sein, sie werden aber üblicherweise nicht gebraucht. Durch Zugabe oberflächenaktiver Stoffe kann zum Beispiel die Lösegeschwindigkeit erhöht werden.

Bei den Vorrichtungen zur Wirbelschicht-Sprühgranulation kann es sich um solche handeln, wie sie in der DE 27 33 935, der EP 0 332 929 B1 sowie in dem bereits zitierten Artikel von H. Uhlemann beschrieben werden. Das Wirbelbett kann mit einer oder vorzugsweise mit mehreren erfindungsgemäßen Dreistoffzerstäuberdüsen ausgestattet werden. Vorrichtungen mit einer Keimeinschleusung und klassierend wirkendem Austrag des Granulats werden bevorzugt. Die in die

Wirbelschicht einzuschleusenden Keime können aus der Staubabscheidung, Siebung und/oder einer partiellen Zerkleinerung stammen.

Neben den vorgenannten Vorrichtungen mit einer stationären Wirbelschicht kann das Verfahren auch in einer Wirbelschicht-Fließrinne, welche mit mehreren hintereinander angeordneten Düsen ausgestattet ist, durchgeführt werden; am Ende der Fließrinne wird klassiert und Unterkorn sowie gegebenenfalls zerkleinertes Überkorn in die Fließrinne zurückgeführt.

Obgleich das Verfahren der Erfindung im technischen Maßstab vorzugsweise kontinuierlich, also mit kontinuierlicher Zuführung der Lösungen und Ausschleusung von Granulat der gewünschten Größe durchgeführt wird, kann es auch in diskontinuierlicher Weise - Abbrechen des Sprühens bei Erreichen des gewünschten Kornspektrums und dann Austrag des Granulats - betrieben werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich, ausgehend von einer Wasserstoffperoxid- und einer Natriumcarbonatlösung granulatförmiges Natriumpercarbonat durch Wirbelschicht-Sprühgranulation im technischen Maßstab ohne Betriebsstörungen durch Verstopfen oder Verkrusten der Düsen in nahezu quantitativer Ausbeute mit hohem Aktivsauerstoffgehalt, hoher Abriebfestigkeit, hohem Schüttgewicht und sehr guter Lagerbeständigkeit zu erhalten, ohne Kristallisationsinhibitoren verwenden zu müssen. Das erfindungsgemäß erhältliche Produkt

kann unmittelbar im Anschluß an seine Herstellung zwecks Stabilitätserhöhung in an sich bekannter Weise umhüllt werden, wobei wegen des dichten und im wesentlichen kugeligen Kornaufbaus eine geringere Hüllmaterialmenge ausreicht, als sie zur Umhüllung von durch Kristallisationsverfahren gewonnenem Natriumpercarbonat erforderlich ist.

Es war nicht vorhersehbar, daß durch Verwendung einer erfindungsgemäßen Dreistoffzerstäuberdüse sowohl eine ausreichende externe Mischung der Lösungen und Erhalt eines homogenen Produkts möglich ist, als auch auf einen phosphorhaltigen Kristallisationsinhibitor verzichtet werden kann; damit werden die Betriebskosten erniedrigt und ein ökologisches Problem vermieden. Es war weiterhin nicht zu erwarten, daß es durch Verwendung einer Dreistoffzerstäuberdüse mit einer Zentralrohrverlängerung möglich ist, Betriebsstörungen durch Ankrustungen an der Düse praktisch vollständig zu vermeiden.

### Beispiele

In einer Apparatur zur Wirbelschicht-Sprühgranulation mit Vorrichtungen zur Staubrückführung und Keimeinschleusung sowie einem klassierend wirkenden Austrag werden nach Fluidisieren von vorgelegtem Natriumpercarbonat mittels erfindungsgemäßer Dreistoffzerstäuberdüsen eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung und eine wäßrige

Natriumpercarbonatlösung, welche keinen Kristallisationsverzögerer enthielten, unter Verwendung von Luft als Treibmittel in die Wirbelschicht eingebracht. Die Düsen befanden sich innerhalb der Wirbelschicht und die Sprühhrichtung war dem Trocknungsgasstrom gleichgerichtet. Die Zentralrohrverlängerung betrug 3 Zentralrohrradien, die Mantelrohre endeten auf gleicher Höhe.

Die Tabelle zeigt wesentliche Betriebsparameter und Stoffdaten des hergestellten Natriumpercarbonats. Auch nach mehrtägigem kontinuierlichem Betrieb kam es weder in noch um die Düse zu Verstopfungen beziehungsweise Ankrustungen.

Tabelle

Beispiel Nr.	Eintrag		Austrag		Siebanalyse						
	Holdup 1) WS (Gt/h)	Temp. 1) WS (°C)	Soda- lösung (Gt/h)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - 3) Lösung (Gt/h)	Keine 4) (Gt/h)	NaPc 5) (Gt/h)	Oa 6) Feuchte (%)	>0,8 mm	0,6-0,8 mm	0,2-0,6 mm	<0,2 mm
1	ca. 100	57	120	43	8	61	13,8	4,3	80,7	13,5	1,6
2	ca. 100	57	120	43	7	60	13,7	4,1	40,2	53,6	2,4
3	ca. 100	57	120	29	9	64	13,5	6,3	85,2	7,6	2,4
4	ca. 100	58	225	55	14	118	13,6	5,4	75,0	2,4	0,3
5	ca. 100	59	225	55	0	105	13,9	2,5	12,1	84,1	2,1
6	ca. 100	59	225	55	12	131	13,5	7,6	84,6	7,6	0,6
7	ca. 100	59	225	55	0	121	13,5	7,5	8,6	1,1	0,1
8	ca. 100	59	225	60	12	130	13,7	7,3	86,2	5,7	0,5

Gt/h = Gewichtsstelle/Stunde; NaPc = Natriumpercarbonat

- 1) Produktmenge bzw. Temperatur in der Wirbelschicht
- 2) Konzentration: 30 Gew.-% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; Temperatur der Lösung 35 °C
- 3) Beispiele 1 bis 3: Konzentration = 40 Gew.-% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Beispiele 4 bis 8: Konzentration = 60 Gew.-% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- 4) Als Keine wurde genaues Produkt mit einem Kornspektrum zwischen 0,05 und 0,2 mm zugeführt
- 5) Infolge einer nicht an das Produkt angepassten Staubscheidevorrichtung kam es zu gewissen Feststoffverlusten
- 6) Aktivsauerstoffgehalt des ausgetragenen feuchten Natriumpercarbonats

Bezugszeichenliste

- 1     Düsenkörper
- 2     Düsenmundstück
- 3     Anschluß für Flüssigkeit (i)
- 4     Anschluß für Flüssigkeit (ii)
- 5     Anschluß für Treibgas
- 6     Kanal für Flüssigkeit (i)
- 7     Kanal für Flüssigkeit (ii)
- 8     Kanal für Treibgas
- 9a    Gewinde
- 9b    Gewinde
- 10    Zentralrohr
- 11    Mantelrohr (innen)
- 12    Mantelrohr (außen)
- 13    Ringspalt für Flüssigkeit (i)
- 14    Ringspalt für Treibgas
- 15    Zentralrohr-Verlängerung
- 16a   Drallkörper
- 16b   Drallkörper
- 17a   Verjüngung
- 17b   Verjüngung

Verfahren zur Herstellung von granulatförmigem  
Natriumpercarbonat

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von granulatförmigem Natriumpercarbonat der Formel  $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$  durch Wirbelschicht-Sprühgranulation, wobei eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung und eine wäßrige Natriumcarbonatlösung mit Hilfe einer einzigen Sprühdüse in eine Wirbelschicht, die Keime enthält, deren Abmessungen geringer sind als die der herzustellenden Granulatteilchen, gesprüht werden und gleichzeitig Wasser bei einer Wirbelschichttemperatur im Bereich von 40 bis 95 °C verdampft wird,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man zum Versprühen der beiden Lösungen, welchen kein phosphorhaltiger Kristallisationsinhibitor zugesetzt wird, eine Dreistoffzerstäuberdüse mit externer Mischung der Lösungen verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man eine Dreistoffzerstäuberdüse verwendet, welche einen Düsenkörper und ein Düsenmundstück umfaßt, deren Düsenmundstück ein Zentralrohr und zwei darum coaxial angeordnete Mantelrohre aufweist und daß man dem Zentralrohr und dem

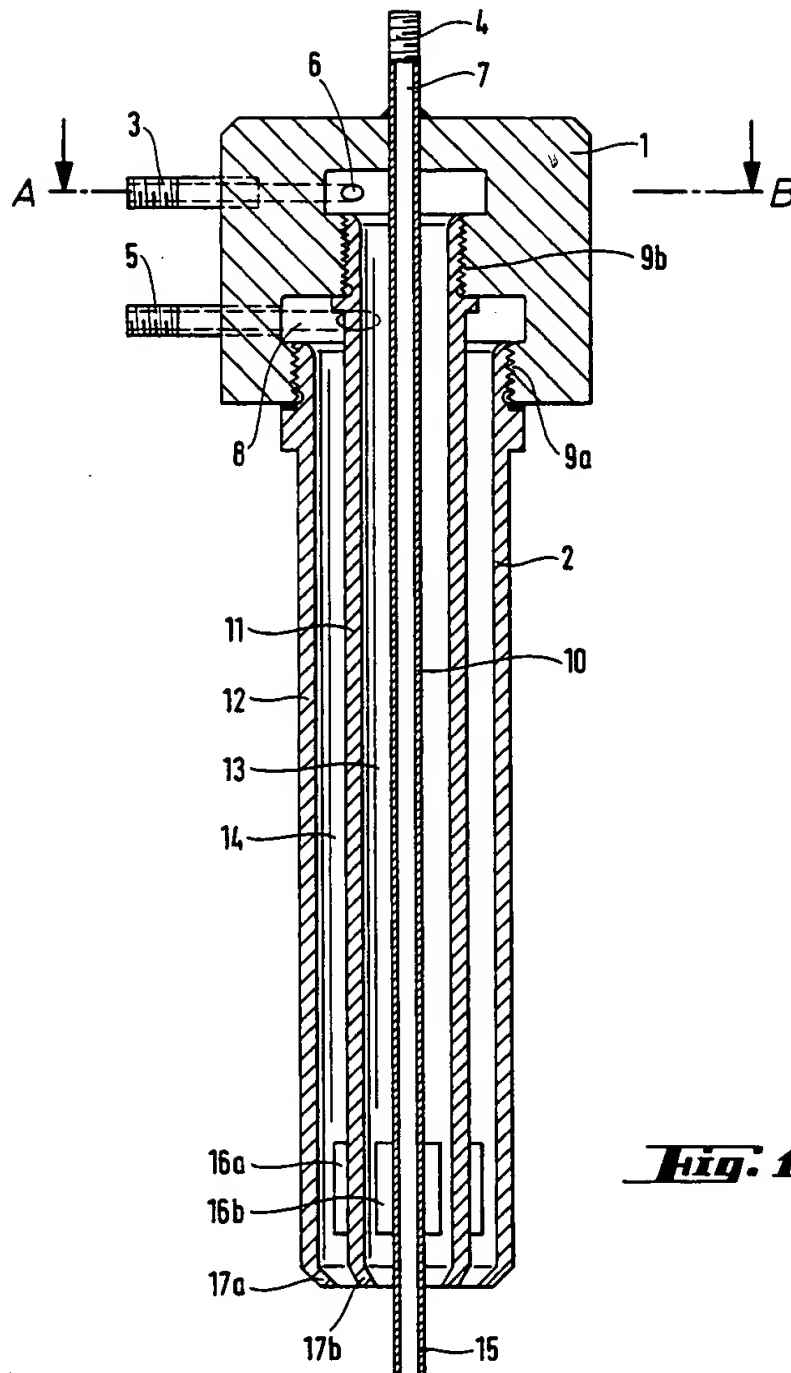


zwischen diesem und dem inneren Mantelrohr gebildeten Ringspalt jeweils eine der Lösungen und dem zwischen den Mantelrohren gebildeten äußeren Ringspalt ein Treibgas zuführt.

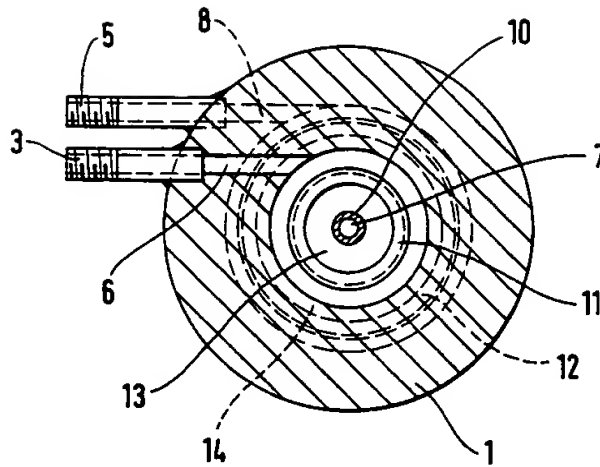
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dreistoffzerstäuberdüse verwendet, deren Zentralrohr an der Düsen Spitze um mindestens einen Zentralrohrradius über die Enden der Mantelrohre hinausreicht.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dreistoffzerstäuberdüse verwendet, deren Zentralrohr des Düsenmundstücks um 2 bis 10, insbesondere 3 bis 6 Zentralrohrradien über die Enden der Mantelrohre hinausreicht.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung mit einem  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalt von 30 bis 75 Gew.-% und eine wäßrige Natriumpercarbonatlösung mit einem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Gehalt von 20 Gew.-% bis zur Sättigungskonzentration verwendet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur der Wirbelschicht im Bereich von 50 bis 70 °C hält.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man die Sprühgranulation in einer  
kontinuierlich betriebenen Wirbelschichtapparatur  
mit Keimeinschleusung und klassierend wirkendem  
Austrag des Granulats durchführt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man granulatförmiges Natriumpercarbonat der  
gewünschten Korngröße mit einer Feuchte zwischen 2  
und 10 Gew.-% aus der Wirbelschichtapparatur  
abnimmt und nach Bedarf nachtrocknet oder zwecks  
Stabilitätserhöhung einer Nachbehandlung zuführt.

1/2



***Fig. 2***  
(A-B)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 94/01270A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C01B15/18 B01J2/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C01B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 359 789 (INTEROX S.A.) 24 February 1978 cited in the application see page 1, line 10 - line 25 see page 2, line 34 - page 4, line 7 see page 4, line 23 - line 34 see page 6, line 6 - line 13 see figure 1	1,5-8
A	--- CHEMIE. INGENIEUR. TECHNIK, vol.62, no.10, 1990, WEINHEIM DE pages 822 - 834 H. UHLEMANN 'Kontinuierliche Wirbelschicht-Sprühgranulation' cited in the application see 6.2 spray jets --- -/--	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 August 1994

Date of mailing of the international search report

24 08 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Van der Poel, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 94/01270

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BE,A,727 276 (PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY) 22 July 1969 see page 11, paragraph 5 see figure 5 -----	1-3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP 94/01270

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2359789	24-02-78	LU-A- 75466 BE-A- 857017 DE-A, C 2733935 GB-A- 1581465	08-02-78 23-01-78 02-02-78 17-12-80
BE-A-727276	22-07-69	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES MELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C01B15/10 B01J2/16		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C01B B01J		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 359 789 (INTEROX S.A.) 24. Februar 1978 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1, Zeile 10 - Zeile 25 siehe Seite 2, Zeile 34 - Seite 4, Zeile 7 siehe Seite 4, Zeile 23 - Zeile 34 siehe Seite 6, Zeile 6 - Zeile 13 siehe Abbildung 1 ---	1,5-8
A	CHEMIE. INGENIEUR. TECHNIK, Bd.62, Nr.10, 1990, WEINHEIM DE Seiten 822 - 834 H. UHLEMANN 'Kontinuierliche Wirbelschicht-Sprühgranulation' in der Anmeldung erwähnt siehe 6.2 Sprühdüsen ---	1-3
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist 'Z' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  5. August 1994		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts  24. 08. 94
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Van der Poel, W



C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	BE,A,727 276 (PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY) 22. Juli 1969 siehe Seite 11, Absatz 5 siehe Abbildung 5 -----	1-3

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01270

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2359789	24-02-78	LU-A- 75466	08-02-78
		BE-A- 857017	23-01-78
		DE-A, C 2733935	02-02-78
		GB-A- 1581465	17-12-80
BE-A-727276	22-07-69	KEINE	